

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-039970

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

B65D 23/02
B32B 1/02
B32B 7/02
B32B 27/28
C08J 7/04
C08J 7/04

(21)Application number : 07-212890

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 28.07.1995

(72)Inventor : ONISHI HIDEFUMI
ASANO KUNIYOSHI

(54) PROCESSING METHOD FOR HOLLOW CONTAINER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing method to obtain a hollow container which is superior in gas barrier property and transparency at the time of an impact such as a dropping, etc.

SOLUTION: A hollow container is covered using a drawn thermo-plastic resin laminated film wherein an ethylene-vinyl acetate copolymer saponified substance layer, of which the ethylene content is 20-60mol%, of which the saponified degree is 95mol% or higher, is provided. Then, the film is heat-shrunk to form a coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-39970

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 23/02			B 6 5 D 23/02	Z
B 3 2 B 1/02			B 3 2 B 1/02	
7/02	1 0 6		7/02	1 0 6
27/28	1 0 2		27/28	1 0 2
C 0 8 J 7/04	C E S		C 0 8 J 7/04	C E S P
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-212890

(22)出願日 平成7年(1995)7月28日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 大西 英史

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 浅野 邦芳

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 中空容器の処理方法

(57)【要約】

【課題】 ガスバリヤー性や落下等の衝撃時の透明性等に優れた中空容器を得るための処理方法を提供すること。

【解決手段】 エチレン含有量20～60モル%、ケン化度95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層が設けられた延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを用いて該ケン化物層を内側にして中空容器を包被した後、該フィルムを加熱収縮させて被覆層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレン含有量 20～60モル%、ケン化度 95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層が設けられた延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを用いて該ケン化物層を内側にして中空容器を包被した後、該フィルムを加熱収縮させて被覆層を形成することを特徴とする中空容器の処理方法。

【請求項 2】 加熱収縮時の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの長さ当たりの収縮率が 20%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の中空容器の処理方法。

【請求項 3】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液または水性分散液を塗工して乾燥させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の中空容器の処理方法。

【請求項 4】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液または水性分散液を塗工して乾燥させるに当たり、延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの長さ当たりの収縮率を 5%以下とすることを特徴とする請求項 3 記載の中空容器の処理方法。

【請求項 5】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が下式を満足することを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載の中空容器の処理方法。

$$-209-1.46Et+3.31Sv<Tm<-109-1.46Et+3.31Sv$$

Tm : 示差走査型熱量計による融点 (°C)

Et : エチレン含有量 (モル%)

Sv : ケン化度 (モル%)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステル樹脂やポリプロピレン樹脂等の材質からなる中空容器の胴部にガスバリアー性を付与するための中空容器の処理方法に関し、更に詳しくは、落下等の衝撃時においても白化現象を起こさず透明性に優れた中空容器を得るための中空容器の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、液状の食料品や医薬品の容器としてガラス製の瓶が多用されていたが、最近では軽量化、加工のしやすさ、取り扱いの容易さなどから、該ガラス瓶に代わって合成樹脂製の容器が用いられるようになってきた。かかる合成樹脂の中でもポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート）を用いた所謂 PET ボトルが、成形加工性、透明性、水分不透過性、ガスバリアー性、経済性等に優れているため各種用途に多用されているのが実情である。しかしながら、ガスバリアー性については、他の樹脂よりも優れているものの従来のガラス瓶と比較すると劣ることは否めず、該ポリエステル樹脂層にガスバリアー性に優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOH と略記する）層を積

層することが試みられている。すなわち、ポリエステル樹脂層/EVOH 層/合成樹脂層等の 3 層以上の積層構造を有する中空容器の検討がなされている。例えば、ブロー成形されたポリエステル樹脂の中空容器の胴部に EVOH 溶液をコーティングしてガスバリアー層を形成させた後、熱収縮性の合成樹脂フィルムで包被してその後該合成樹脂フィルムを加熱収縮させて合成樹脂フィルム層を形成させる方法が提案されている。（特公平 6-104732 号公報）

10 【0003】

【問題を解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法では、EVOH 溶液を直接中空容器にディッピング等によりコーティングしているため形成された EVOH 層が不均一になって十分なガスバリアー性が得られなくなる恐れがあり、また、本発明者が上記の方法により得られた中空容器を詳細に検討したところ、該中空容器に落下等の衝撃が加わったときに該中空容器の胴部等に白化現象が見られて、折角の透明性を阻害される恐れがあることも判明し、新なる改善が必要となってきた。

20 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、エチレン含有量 20～60モル%、ケン化度 95モル%以上の EVOH の層が設けられた延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを用いて該ケン化物層を内側にして中空容器を包被した後、該フィルムを加熱収縮させて被覆層を形成することにより、ガスバリアー性に優れ、かつ落下等の衝撃時においても白化現象等を起こさず良好な透明性を維持することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30 【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について具体的に説明する。本発明に用いる EVOH は、エチレン含有量が 20～60モル%（好ましくは 25～50モル%、更に好ましくは 27～50モル%）で、ケン化度が 95モル%以上（好ましくは 98モル%以上）のもので、エチレン含有量が 20モル%未満では高温時のガスバリアー性が低下し、逆に 60モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。又、ケン化度が 95モル%未満ではガスバリアー性や耐湿性が低下する。

40 【0006】 かかる EVOH であれば、本発明の作用効果を得ることはできるが、塗工による EVOH 層の形成時の溶液の安定性や延伸熱可塑性樹脂積層フィルムとの接着性を考慮すれば、該 EVOH の示差走査型熱量計 (DSC) で測定されるピーク温度より求めた融点 (Tm) が、エチレン含有量 (Et モル%) 及びケン化度 (Sv モル%) で規定される下式を満足する EVOH を用いることが好ましい。

$$-209-1.46Et+3.31Sv<Tm<-109-1.46Et+3.31Sv$$

50 なお、上記の関係式において Tm 値が上記の範囲よりも

小さくなると酸素等のガスバリアー性が低下し、逆に大きくなると溶液や分散液の安定性が悪くなり、室温下で固化したり、又該フィルムへの接着力が低下する傾向にあり好ましくない。

【0007】かかる T_m 値を満足するEVOHを得る方法としては任意の方法があり、EVOHの重合時やケン化時に重合度をコントロールしたり、ケン化度分布を考慮したりすればよいが、実用的には通常の工業的製造法により得られるEVOHを過酸化水素等の過酸化物などで処理することが有利である。又、本発明に用いられるEVOHは、更に少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩・部分アルキルエステル・完全アルキルエステル・ニトリル・アミド・無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のモノマーを共重合体成分として含んでいても差し支えない。

【0008】本発明の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムとは、延伸熱可塑性樹脂フィルムにEVOH層が積層された（或いは未延伸の熱可塑性樹脂フィルムにEVOH層を積層後、延伸された）積層フィルムで、該延伸熱可塑性樹脂フィルムとは、フィルム或いはシート状に成形された延伸フィルムで、加熱により収縮性を有するものであれば特に限定されず、例えばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニリデン（PVdC）、ポリアクリルニトリル（PAN）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ナイロンやこれらの共重合体、アクリルニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体等の熱可塑性樹脂からなる延伸フィルムが挙げられ、中でも汎用性や易加工性等の点で高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロンが好適に用いられる。

【0009】かかる延伸熱可塑性樹脂フィルムは、上記の熱可塑性樹脂を押出成形法等の公知の方法でフィルム或いはシート状に延伸成形されたもので、延伸倍率は特に限定されないが、加熱による収縮性を考慮すれば1.5倍以上が好ましく、更に好ましくは2~10倍である。かかる延伸は、一軸延伸でもよいが、中空容器との密着性を考慮すれば二軸延伸が好ましく、このときは縦方向及び横方向にそれぞれ1.5倍以上延伸されていることが好ましい。また、該熱可塑性樹脂フィルムの厚みは10~40 μ mが好ましく、更に好ましくは15~25 μ mで、該厚みが10 μ m未満では耐久性や外部からの衝撃・傷等に対する抵抗性が乏しく、逆に40 μ mを越えると熱収縮性が不均一となって密着性が低下したり、柔軟性が低下して好ましくない。

【0010】上記では、延伸された熱可塑性樹脂フィルムのEVOH層を形成するときの延伸熱可塑性樹脂フィルムについて述べたが、未延伸の熱可塑性樹脂フィルム

にEVOH層を積層した後、上記の要領で延伸を行って延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを得ることも可能で、この場合は、上記の延伸前の熱可塑性樹脂フィルムに後述の如き方法によりEVOH層を積層させた後、同様に延伸することにより延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを得ることができる。

【0011】また、本発明で用いる中空容器は、特に限定されないが、一般的にはポリエチレンテレフタレート（PET）に代表されるポリエステル樹脂やポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂（HDPE等）からなる中空状の容器が用いられる。かかる中空容器は、通常上記のポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂からなるバリソンと呼ばれるチューブ状の予備成形体を金型に挟んで、内部に空気を吹き込んで膨らませた後、冷却固化する所謂ブロー成形（押出ブロー法、射出ブロー法、押出・射出ブロー法、シートブロー法、コールドバリソン法等）によって製造されるもので、二軸配向性を有するものである。次に中空容器の処理方法について具体的に説明する。

【0012】中空容器の処理に当たっては、まず上記の延伸熱可塑性樹脂フィルム（未延伸の熱可塑性樹脂フィルムにEVOH層を積層後に延伸する場合は、未延伸熱可塑性樹脂フィルム）の内側（中空容器の包被時に内側となる面）にEVOHの層を設けるのであるが、該層の形成方法としては特に限定されず、EVOHの溶液コート、EVOHの溶融押出コート、あらかじめ成形されたEVOHフィルムのドライラミネート等の公知の方法を採用することができるが、薄くかつ均一な膜厚が形成できる点でEVOHの溶液コートが好ましい。以下、EVOHの溶液コートによるEVOH層の形成方法を説明する。

【0013】かかる溶液コートに用いるEVOH溶液には、溶媒としては水が10~90重量%（好ましくは30~70重量%）と炭素数1~4の低級アルコール特にプロピルアルコール又はブチルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコールの少なくとも1種が90~100重量%（好ましくは70~30重量%）配合された混合物を使用する。該溶媒において、水の量が10重量%未満又は90重量%を越えると均一な溶液が得難く塗膜が不透明となるという問題点が生じて好ましくない。

【0014】アルコール成分のプロピルアルコールとしてはn-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコールが、又ブチルアルコールとしてはn-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等があげられるが、iso-プロピルアルコールが好適に使用される。また、上記のEVOH溶液中のEVOH濃度は、特に制限はないが、延伸熱可塑性樹脂フィルムへの塗工性や放置安定性等を考慮すれば、1~50重量%が好ましく、更には10~40重量%が好ましく、特に20~30重

量%が好ましい。本発明では、上記の如き特定の T_m 値を有するEVOHを用いることにより延伸熱可塑性樹脂フィルムと十分な接着力を得ることが可能で、アンカーコート無しで塗工することは勿論可能であるが、より以上の接着性向上を目的としてポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレンイミン等のアンカーコート剤を併用しても良い。

【0015】該延伸熱可塑性樹脂フィルムへの塗工方法としては、マイヤーバー、グラビヤ及びリバースロール方式等のローラーコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法その他任意の公知方法が適用できる。そして、EVOH溶液を塗工した後、公知の方法、例えば乾燥温度が30～150℃、好ましくは70～120℃程度の温度で3秒～5分程度加熱して乾燥が行われるわけであるが、中空容器に包被後の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの加熱収縮を考慮すれば、延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの長さ当たりの収縮率が5%以内となるように乾燥温度、乾燥時間等を上記の範囲から好適に選択することが重要で、該収縮率が5%を越えると、表面の平滑性や柔軟性が不良となり好ましくない。また、かかる乾燥においては塗膜中の揮発分、即ち水やアルコールが除去されるのであるが、通常は揮発分が2重量%以下となるまで行えば良い。

【0016】かくして得られたEVOH層の膜厚は、0.5～500 μ m程度、好ましくは1～100 μ m（更に好ましくは1～5 μ m）程度が実用的である。0.5 μ m以下では充分なガスバリアー性が発揮し難く、一方500 μ m以上ではその膜厚のコントロールに困難を生じる。以上、EVOH溶液を用いて、延伸熱可塑性樹脂フィルムの内側にEVOH層を設ける方法について説明したが、EVOHを公知の分散安定剤や保護コロイド剤等を用いてエマルジョン等としたEVOHの水性感散液も上記のEVOH溶液と同様の方法で用いることができる。

【0017】かくして得られた延伸熱可塑性樹脂積層フィルム（未延伸の熱可塑性樹脂フィルムにEVOH層を設けた積層体においては、積層後に延伸を行って延伸熱可塑性樹脂積層フィルムとする）は、中空容器の被覆層に供されるわけであるが、該被覆に当たっては、まず該積層フィルムを被覆される中空容器の胴回りより20～60%程度大きい円周をもつ筒状に成形し、その後該筒状の積層フィルム（底部はヒートシールで袋状としている）の中に中空容器を入れて包被した後、加熱処理を行って該積層フィルムを収縮させて中空容器を被覆するのである。この加熱処理時の温度や時間の条件は用いる延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの延伸倍率、延伸条件、熱的性質等により一概に言えないが、加熱処理後の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの長さ当たりの収縮率が20%以上（好ましくは20～60%）となるように加熱温度90～120℃、加熱時間0.5～5分の範囲から加熱

温度及び加熱時間等を適宜選択することができる。

【0018】かかる方法で処理された本発明の中空容器は、ガスバリアー性や落下等の衝撃時の透明性等に優れており、食料品（飲料水、調味料、アルコール類、水菓子等の液状物など）や医薬品の容器等に幅広く利用することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

（中空容器の作製）ポリエチレンテレフタレート（PET）の有底円筒状パリソンを二軸延伸ブロー成形用金型内でブロー成形して、高さ25cm（但し、肩までの高さは20cm）、胴部直径8cm、胴部肉厚2mm、容量約1l、重量750gのPETボトルを得た。

【0020】（延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの作製）過酸化水素で過酸化処理されたエチレン含有量30モル%、ケン化度99.6モル%で、融点 T_m が148℃

（DSCで測定）のEVOHを水とメチルアルコールとの混合溶媒（水/メチルアルコール=50/50重量比）に溶解させて10%のEVOH溶液を得た。かかるEVOH溶液をアプリケーションコート法により2倍に二軸延伸されたポリプロピレン（PP）フィルム（厚さ20 μ m、コロナ表面処理済）表面に、コートして、100℃で3分間乾燥を行い、EVOHの乾燥膜厚が3 μ mの延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを得た。かかる乾燥時の該積層フィルムの収縮率は3%で揮発分は2%であった。

【0021】上記で得られた延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを接着剤（ウレタン系）により接着して円周が約48cmの円筒状とした後、その一端を接着剤（ウレタン系）で処理して底部として被覆用の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの袋を得た。次いで、かかる被覆用の袋の中に上記の中空容器（PETボトル）を入れて、110℃で3分間加熱処理をして該袋を収縮させて（収縮率約48%）PETボトルを包被した。得られたPETボトルのガスバリアー性（酸素透過率）を酸素透過率測定装置（MOCON社製、OXTRAN）にて、20℃、65%RHで測定したところ、0.007cc/pkg·day·airであった。また、該PETボトルの落下衝撃時の透明性を調べるために、該ボトルに水500mlを入れて密封した後、1.5mの高さから自然落下させてボトル表面の透明性を目視観察したが、白化等の変化は認められず良好な透明性を保っていた。

【0022】実施例2

実施例1において、過酸化処理EVOHに代えて、エチレン含有量45モル%、ケン化度99.7モル%で、融点 T_m が165℃（DSCで測定）のEVOH（過酸化処理せず）を用いた以外は同様に中空容器の処理を行

い、同様に評価を行った。

実施例3

実施例1において、2倍に二軸延伸されたポリプロピレン（PP）フィルム（厚さ20 μ m、コロナ表面処理済）に代えて、2倍に二軸延伸されたポリエチレンフィルム（厚さ20 μ m、コロナ表面処理済）を用いた以外は同様に中空容器の処理を行い、同様に評価を行った。

【0023】実施例4

実施例1において、延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの乾燥条件を80℃で1分として、収縮率1%、揮発分2%とした以外は同様に中空容器の処理を行い、同様に評価を行った。

実施例5

実施例1において、被覆用の延伸熱可塑性樹脂積層フィルムの袋の円周を60cmとして加熱処理時の収縮率を約60%とした以外は同様に中空容器の処理を行い、同様に評価を行った。

【0024】比較例1

実施例1の未処理（未被覆）のPETボトルを用いて、実施例1と同様の評価を行った。

比較例2

実施例1において、EVOHをポリプロピレン（PP）フィルムに塗工する代わりに、PETボトルの表面にデIPPINGにより約5 μ mのEVOH層を形成させて、その後ポリプロピレン（PP）フィルム単体を加熱収縮させてPETボトルを包被し、実施例1と同様の評価を行った。

比較例3

4種4層の共押出成形機からPET/EVOH/接着性樹脂（無水マレイン酸変性ポリエチレン）/PPの多層

パリソンを作製後、ボトル型金型中にブロー成形して多層ボトルを得た。各層の厚みはPET/EVOH/接着性樹脂（無水マレイン酸変性ポリエチレン）/PP=250 μ m/10 μ m/5 μ m/140 μ mであった。かかる多層ボトルについて、実施例1と同様の評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	ガスバリアー性 (cc/pkg·day·air)	透明性
実施例1	0.007	良好
" 2	0.011	良好
" 3	0.009	良好
" 4	0.007	良好
" 5	0.007	良好
比較例1	0.300	良好
" 2	0.015	白化
" 3	0.006	*

*得られた多層ボトル自体が白化しており、ボトルの落下テストは行わず。

【0026】

【発明の効果】本発明では、中空容器の胴部に、あらかじめEVOHが内側に設けられた延伸熱可塑性樹脂積層フィルムを加熱収縮させて被覆層を形成させているため、該中空容器はガスバリアー性や落下等の衝撃時の透明性等に優れており、食料品（飲料水、調味料、アルコール類、水菓子等の液状物など）や医薬品の容器等に幅広く利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08J 7/04

識別記号

CFD

庁内整理番号

FI

C08J 7/04

技術表示箇所

CFDP